

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-358965
(P2002-358965A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
C 0 1 B 25/45		C 0 1 B 25/45	D 5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-87051 (P2002-87051)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年3月26日 (2002. 3. 26)	(72) 発明者	森島 秀明 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願2001-87038 (P2001-87038)	(72) 発明者	山田 修司 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(32) 優先日	平成13年3月26日 (2001. 3. 26)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

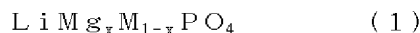
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 大きな放電容量と優れた大電流放電特性を得ることが可能な正極活物質を提供することを目的とする。

【解決手段】 下記(1)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有することを特徴とする。



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比xは $0.5 < x < 0.75$ を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(1)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極活物質を含む正極と、

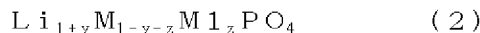
負極と、
非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比xは $0.5 < x < 0.75$ を示す。

【請求項2】 下記(2)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極活物質を含む正極と、

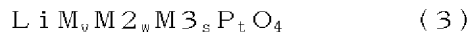
負極と、
非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M1は、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zr及びAlよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比y、zは、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ をそれぞれ示す。

【請求項3】 下記(3)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極活物質を含む正極と、

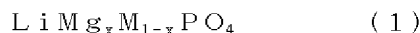
負極と、
非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M2は、Mg、V、Cr、Mn、Fe、Cu及びZrよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M3は、Al、Si及びTiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比v、w、s、tは、 $0 < w \leq 0.3$ 、 $0 < s < 0.3$ 、 $1 - s \leq t < 1$ 、 $v + w + s + t = 2$ をそれぞれ示す。

【請求項4】 前記正極活物質は、平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内の粒子であることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

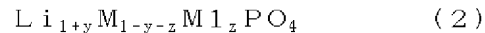
【請求項5】 下記(1)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有することを特徴とする正極活物質。



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比xは $0.5 < x < 0.75$ を示す。

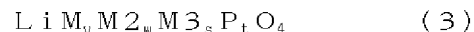
【請求項6】 下記(2)式で表わされる組成を有する

リチウム含有複合金属酸化物を含有することを特徴とする正極活物質。



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M1は、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zr及びAlよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比y、zは、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ をそれぞれ示す。

【請求項7】 下記(3)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有することを特徴とする正極活物質。



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M2は、Mg、V、Cr、Mn、Fe、Cu及びZrよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M3は、Al、Si及びTiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比v、w、s、tは、 $0 < w \leq 0.3$ 、 $0 < s < 0.3$ 、 $1 - s \leq t < 1$ 、 $v + w + s + t = 2$ をそれぞれ示す。

【請求項8】 平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内の粒子であることを特徴とする請求項5～7いずれか1項記載の正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質と、この正極活物質を含む正極を備える非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、普及の著しい携帯型情報端末の開発に伴い、その電源となる非水電解質二次電池の研究開発が活発に行われ、実用化が進められている。非水電解質二次電池の一例であるリチウムイオン二次電池としては、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、前記セパレータに含浸される非水電解液とを具備したものが知られている。そして、現在実用化されているリチウムイオン二次電池の放電電圧は約4Vである。

【0003】一方、4Vよりも高い電圧を示す非水電解質二次電池の開発も始まっている。LiCoPO₄またはLiNiPO₄を正極活物質として備える非水電解質二次電池は、約5Vと高い放電電圧を示すことが知られている。

【0004】しかしながら、LiCoPO₄、LiNiPO₄は、いずれも、リチウムイオン1個を挿入・脱離させた際に得られる理論的な放電容量が約170mAh/gであるにも拘わらず、実際には、理論的な放電容量の約半分程度の放電容量しか得られていない。さらに、LiCoPO₄、LiNiPO₄は、いずれも、結晶内部

におけるリチウムイオンの拡散速度が遅く、大きな電流密度で充放電を行うと、高い放電容量を得られないという問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、大きな放電容量と優れた大電流放電特性を得ることが可能な正極活物質と、この正極活物質を備える非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

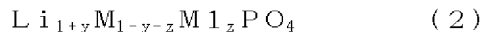
【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の非水電解質二次電池は、下記(1)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【0007】 $\text{LiMg}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ (1)

但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比xは $0.5 < x < 0.75$ を示す。

【0008】本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、下記(2)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

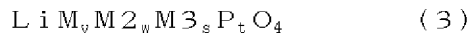
【0009】



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M1は、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zr及びAlよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比y、zは、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ をそれぞれ示す。

【0010】本発明に係る第3の非水電解質二次電池は、下記(3)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【0011】



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M2は、Mg、V、Cr、Mn、Fe、Cu及びZrよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M3は、Al、Si及びTiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比v、w、s、tは、 $0 < w \leq 0.3$ 、 $0 < s < 0.3$ 、 $1-s \leq t < 1$ 、 $v+w+s+t=2$ をそれぞれ示す。

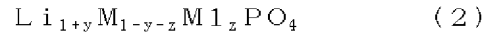
【0012】本発明に係る第1の正極活物質は、下記(1)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有することを特徴とするものである。

【0013】 $\text{LiMg}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ (1)

但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比xは $0.5 < x < 0.75$ を示す。

【0014】本発明に係る第2の正極活物質は、下記(2)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有することを特徴とするものである。

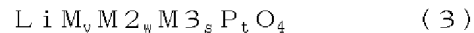
【0015】



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M1は、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zr及びAlよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比y、zは、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ をそれぞれ示す。

【0016】本発明に係る第3の正極活物質は、下記(3)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有することを特徴とするものである。

【0017】



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M2は、Mg、V、Cr、Mn、Fe、Cu及びZrよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M3は、Al、Si及びTiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比v、w、s、tは、 $0 < w \leq 0.3$ 、 $0 < s < 0.3$ 、 $1-s \leq t < 1$ 、 $v+w+s+t=2$ をそれぞれ示す。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明に係る第1～第3の正極活物質について説明する。

【0019】＜第1の正極活物質＞第1の正極活物質は、下記(1)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する。

【0020】 $\text{LiMg}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ (1)

但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比xは $0.5 < x < 0.75$ を示す。

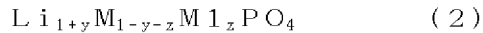
【0021】(元素M)遷移金属元素Mは、リチウム吸蔵・放出反応を生じさせるために不可欠な元素である。非水電解質二次電池において高い作動電圧を得るために、元素Mは、Ni及びCoのうちの少なくとも一方の元素からなることが望ましい。

【0022】(Mg)Mgのモル比xを前記範囲に規制する理由を説明する。モル比xを0.5以下にすると、正極活物質のリチウム拡散速度が低下するため、大電流で放電した際に高い放電容量を得られなくなる、つまり、放電レート特性が低下する。一方、モル比yを0.75以上にすると、放電容量が著しく低下する。モル比xのより好ましい範囲は、0.52以上、0.75未満であり、さらに好ましい範囲は、0.54以上、0.7

5未満である。

【0023】＜第2の正極活物質＞この第2の正極活物質は、下記(2)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する。

【0024】



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M1は、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zr及びAlよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比y、zは、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ をそれぞれ示す。

【0025】(Li(リチウム))リチウムのモル比を1よりも多くすると、正極活物質のリチウム拡散速度を向上することができる。これには、 PO_4^{3-} と Li^+ との結合強度の低下が寄与しているものと推測される。モル比yを0より大きく、0.5未満にすることによって、正極活物質のリチウム拡散速度を向上することができるため、非水電解質二次電池の放電レート特性を改善することができる。ただし、リチウムのモル比を1.3以上にすると、過剰のリチウムイオンがリチウムイオンの拡散を阻害する確率が高くなるため、正極活物質のリチウム拡散速度が却って低下する可能性がある。よって、モル比yは0より大きく、0.3以下の範囲内にすることがより好ましい。モル比yのさらに好ましい範囲は、0.02以上、0.2以下であり、最も好ましい範囲は、0.04以上、0.1以下である。

【0026】(元素M)遷移金属元素Mは、リチウムの吸蔵・放出に直接関与する元素である。非水電解質二次電池において高い作動電圧を得るために、元素Mは、Ni及びCoのうちの少なくとも一方の元素からなることが望ましい。

【0027】(元素M1)M1のモル比zを前記範囲に規制する理由を説明する。元素M1は、正極活物質のリチウム拡散速度を向上させる働きを有する。元素M1が無添加であると、正極活物質のリチウム拡散速度を向上させることが困難になるため、放電レート特性の改善が難しくなる。しかしながら、モル比zを0.5よりも大きくすると、酸化物中の遷移金属元素Mの存在比率が低下するため、非水電解質二次電池の放電容量が低くなる。モル比zを0より大きく、0.5以下にすることによって、非水電解質二次電池の放電容量と放電レート特性の双方を優れたものにすることができる。モル比zのより好ましい範囲は、0.02以上、0.3以下であり、さらに好ましい範囲は、0.04以上、0.2以下である。

【0028】元素M1の中でも、Mg、Ti、Fe、Alが好ましく、さらに好ましい元素は、MgとAlである。

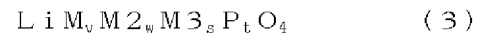
【0029】Mgは、母相である LiMPO_4 に固溶し

やすいため、他の種類の元素を添加する場合に比べて、焼成時間を短くすることができると共に正極活物質の合成を簡素化することができる。

【0030】一方、Alは、Ti、Feに比べて原子量が小さいため、正極活物質の重量増加を比較的小さくすることができ、正極活物質の重量エネルギー密度を高くすることができる。

【0031】＜第3の正極活物質＞この第3の正極活物質は、下記(3)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する。

【0032】



但し、前記Mは、CoおよびNiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M2は、Mg、V、Cr、Mn、Fe、Cu及びZrよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記M3は、Al、Si及びTiよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、モル比v、w、s、tは、 $0 < w \leq 0.3$ 、 $0 < s < 0.3$ 、 $1 - s \leq t < 1$ 、 $v + w + s + t = 2$ をそれぞれ示す。

【0033】(元素M)元素Mは、リチウムの吸蔵放出反応に不可欠な基本元素である。非水電解質二次電池において高い作動電圧を得るために、元素Mは、Ni及びCoのうちの少なくとも一方の元素からなることが望ましい。

【0034】(元素M2)元素M2は、正極活物質のリチウム拡散速度を高くすることができる。元素M2は、主に元素Mと置換されるため、元素Mが元素M2で置換されることにより PO_4^{3-} と Li^+ との結合強度が低下した結果、リチウム拡散速度が向上されるものと推測される。元素M2を無添加にすると、正極活物質のリチウム拡散速度を改善することが困難になるため、非水電解質二次電池の放電レート特性を向上させることが難しくなる。しかしながら、元素M2のモル比wを0.3を超えると、酸化物中の遷移金属元素Mの存在比が不足するため、非水電解質二次電池において高い放電容量を得られなくなる。よって、元素M2のモル比wを0より多く、0.3以下にすることによって、非水電解質二次電池の放電レート特性と放電容量を向上することができる。元素M2のモル比wのより好ましい範囲は、0.02以上、0.3以下であり、さらに好ましい範囲は、0.04以上、0.2以下である。

【0035】(元素M3)元素M3は、正極活物質のリチウム拡散速度を高くすることができる。元素M3は、元素MとP(リン)の双方と置換されるため、リチウム拡散速度の向上には、主に、 PO_4^{3-} と Li^+ との結合強度の低下が寄与しているものと推測される。元素M3を無添加にすると、正極活物質のリチウム拡散速度を改善することが困難になるため、非水電解質二次電池の放電レート特性を向上させることが難しくなる。しかしなが

ら、元素M3のモル比sを0.3以上と多くすると、酸化物中の遷移金属元素MまたはP（リン）の存在比が不足するため、非水電解質二次電池において高い放電容量を得られなくなる。よって、元素M3のモル比sを0より多く、0.3未満にすることによって、非水電解質二次電池の放電レート特性と放電容量を向上することができる。元素M3のモル比sのより好ましい範囲範囲は0.02以上、0.1以下であり、さらに好ましい範囲は、0.02以上、0.08以下である。

【0036】元素M2の中でも、Mg、Feが好ましく、一方、元素M3の中では、Ti、Alが好ましい。また、元素M2と元素M3の好ましい組み合わせは、MgとAlである。

【0037】（P（リン））基本組成 LiMPO_4 に元素M3を添加すると、元素MもしくはPが元素M3と置換され得る。Pのみが元素M3と置換される場合、Pのモル比tは、 $(1-s)$ と等しくなる。また、元素M及びPの双方が元素M3と置換される場合、Pのモル比tは、 $(1-s)$ よりも大きくなる。

【0038】Pのモル比tを $(1-s)$ 以上、1未満にすることによって、元素M3を添加したことによる効果を十分に得ることができるため、非水電解質二次電池の放電容量と放電レート特性を向上することができる。

【0039】本発明に係る第1～第3の正極活物質は、例えば、以下に説明する方法により作製される。まず、原料として、Liを含む酸化物、元素Mを含む酸化物、Pを含む酸化物および添加元素を含む酸化物を用意する。なお、添加元素には、前述した組成式(1)～(3)に含まれるMg、元素M1、元素M2及び元素M3から選ばれる任意の元素が用いられる。これら原料酸化物を所定量混合し、得られた混合物を大気中、不活性ガス中、酸化雰囲気中もしくは還元雰囲気中で焼成することにより、第1～第3の正極活物質が得られる。

【0040】以上説明した本発明に係る第1の正極活物質は、前述した(1)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する。

【0041】このような正極活物質によれば、Mgのモル比xが0.5より大きく、0.75未満であるため、リチウムの拡散速度を向上することができる。従って、この第1の正極活物質を含有する正極を備えた非水電解質二次電池は、大電流で放電した際の放電容量の低下を抑制することができ、つまり、放電レート特性を向上することができる。

【0042】本発明に係る第2の正極活物質は、前述した(2)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する。

【0043】このような正極活物質によれば、元素M1と過剰量のリチウムとによって正極活物質のリチウム拡散速度を向上することができる。このため、元素M1の添加のみでリチウム拡散速度を向上させる場合に比較し

て、リチウム拡散速度の向上に必要な元素M1の添加量を少なくすることができ、充放電に関与する遷移金属元素Mの量を十分に確保することができる。その結果、非水電解質二次電池の放電容量を損なうことなく、放電レート特性を向上させることが可能になる。

【0044】本発明に係る第3の正極活物質は、前述した(3)式で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する。

【0045】このような正極活物質によれば、元素M2と元素M3とにより正極活物質のリチウム拡散速度を向上することができる。元素M2は遷移金属元素Mと置換されるものの、元素M3は遷移金属元素Mとリン元素双方と置換されるため、異種元素の置換によって減少する遷移金属元素Mの量を最小限度に抑えることができ、充放電に関与する遷移金属元素Mの量を十分に確保することができる。よって、非水電解質二次電池の放電容量を損なうことなく、放電レート特性を向上させることが可能になる。また、第3の正極活物質を含む正極を備えた非水電解質二次電池は、充放電サイクル寿命を向上することができる。

【0046】本発明に係る第1～第3の正極活物質は、平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内の粒子であることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。正極活物質粒子の平均粒径が $2 \mu\text{m}$ を超えると、放電容量と放電レート特性の双方が低下する恐れがある。平均粒径が小さい方が放電容量と放電レート特性の改善には有利であるものの、平均粒径を $0.1 \mu\text{m}$ 未満にすると、後述する正極の作製工程においてスラリーの分散性が低下する恐れがあったり、あるいは所定の結着力を維持するのに必要な結着剤量が増加して正極の活物質充填密度の低下を招いたりする可能性がある。平均粒径のより好ましい範囲は、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

【0047】以下、本発明に係る非水電解質二次電池について説明する。

【0048】本発明に係る非水電解質二次電池は、容器と、前記容器内に収納されると共に第1～第3の正極活物質のうちの少なくとも1種類を含有する正極と、前記容器内に収納される負極と、前記容器内に収納される非水電解質とを具備する。

【0049】以下、正極、負極、非水電解質及び容器について説明する。

【0050】1) 正極

この正極は、正極集電体と、前記正極集電体の片面もしくは両面に担持される正極層とを含む。

【0051】正極層には、前述した第1～第3の正極活物質のうちの少なくとも1種類と、結着剤が含有される。

【0052】前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体

(EPDM)、スチレンーブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。

【0053】前記正極層は、さらに電気伝導助剤を含んでいてもよい。かかる電気伝導助剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0054】正極活物質、電気伝導助剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、電気伝導助剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0055】前記正極集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。前記集電体を形成する材料としては、例えば、アルミニウム、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。

【0056】前記正極は、例えば、以下の(a)または(b)に説明する方法により作製される。

【0057】(a) 正極活物質、電気伝導助剤及び結着剤を混合し、得られた混合物を集電体に圧着させることにより前記正極を得る。

【0058】(b) 正極活物質、電気伝導助剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物(スラリー)を集電体に塗布し、乾燥し、プレスを施すことにより作製される。

【0059】2) 負極

この負極は、リチウムを吸蔵(ドーブ) 放出(脱ドーブ)することが可能な材料を含む。

【0060】かかる材料としては、例えば、リチウム金属、リチウムを吸蔵 放出することが可能なLi含有合金、リチウムを吸蔵 放出することが可能な金属酸化物、リチウムを吸蔵 放出することが可能な金属硫化物、リチウムを吸蔵 放出することが可能な金属窒化物、リチウムを吸蔵 放出することが可能なカルコゲン化合物、リチウムイオンを吸蔵 放出することが可能な炭素材料等を挙げることができる。特に、前記カルコゲン化合物あるいは前記炭素材料を含む負極は、安全性が高く、かつ二次電池のサイクル寿命を向上できるため、望ましい。

【0061】前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料としては、たとえば、コークス、炭素繊維、熱分解気相炭素物、黒鉛、樹脂焼成体、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズピッチ球状カーボン等を挙げることができる。前述した種類の炭素材料は、電極容量を高くすることができるため、望ましい。

【0062】前記カルコゲン化合物としては、二硫化チタン、二硫化モリブデン、セレン化ニオブ、酸化スズ等を挙げることができる。このようなカルコゲン化合物を負極に用いると電池電圧は低下するものの前記負極の容量が増加するため、前記二次電池の容量が向上される。

【0063】前記炭素材料を含む負極は、例えば、前記

炭素材料と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥することにより作製される。

【0064】この場合、結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレンープロピレレンジエン共重合体(EPDM)、スチレンーブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。さらに、炭素材料および結着剤の配合割合は、炭素材料90～98重量%、結着剤2～10重量%の範囲にすることが好ましい。また、前記集電体としては、例えばアルミニウム、ステンレス、ニッケル等の導電性基板を用いることができる。前記集電体は、多孔質構造にしても、無孔にしても良い。

【0065】3) 非水電解質

前記非水電解質としては、例えば、非水溶媒に電解質を溶解させることにより調製される液体状非水電解質(非水電解液)、高分子材料に非水溶媒と電解質を保持させた高分子ゲル状非水電解質、高分子材料に電解質を保持させた固体非水電解質等を挙げることができる。

【0066】前記非水溶媒としては、例えば、環状カーボネートや、鎖状カーボネート(例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等)、環状エーテルや鎖状エーテル(例えば、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン等)、環状エステルや鎖状エステル(例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル等)などを挙げることができる。非水溶媒には、前述した種類の中から選ばれる1種または2～5種の混合溶媒が用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0067】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム(LiCF₃SO₃)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF₃SO₂)₂]などのリチウム塩が挙げられる。かかる電解質としては、これから選ばれる1種又は2～3種のリチウム塩を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0068】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2mol/Lの範囲内にすることが望ましい。

【0069】前記ゲル状非水電解質および前記固体非水電解質に含まれる高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリエチレンオキシド(PEO)、

あるいはアクリロニトリル、アクリレート、フッ化ビニリデンもしくはエチレンオキシドを単量体として含むポリマー等を挙げることができる。

【0070】4) 容器

この容器は、例えば、樹脂層を有するシート、金属板等から形成することができる。

【0071】前記金属板は、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウムから形成することができる。

【0072】前記シートとしては、金属層と、前記金属層を被覆する樹脂層とから構成されることが好ましい。前記金属層は、アルミニウム箔から形成することが好ましい。一方、前記樹脂層は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂から形成することができる。前記樹脂層は、単層もしくは多層構造にすることができる。

【0073】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と負極の間にセパレータを配置することができる。前記セパレータとしては、例えば、合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等を用いることができる。

【0074】本発明に係る非水電解質二次電池の一例を図1及び図2に示す。

【0075】図1は本発明に係る非水電解質二次電池の一例であるボタン型非水電解質二次電池を示す断面図で、図2は、本発明に係る非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す断面図である。

【0076】図1に示すように、有底円筒型の正極ケース1内には、正極2が収納されている。正極2は、正極集電体3と、前記正極集電体3の片面に担持される正極層4とを備えるものである。正極2の正極集電体3は、正極ケース1の内面に圧着されている。セパレータ5は、正極2の正極層4上に配置されている。負極6は、負極集電体7と、前記負極集電体7の片面に担持される負極層8とを備える。このような負極6は、セパレータ5上に配置されている。液状非水電解質（非水電解液）は、正極2、負極6及びセパレータ5に含浸されている。有底円筒型の負極ケース9は、正極ケース1にリング状の絶縁ガasket 10を介してかしめ固定されている。なお、負極ケース9の内面には、負極6の負極集電体7が圧着されている。

【0077】図2に示すように、電極群11は、正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回した構造を有する。前記電極群11は、例えば、正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回した後、加熱プレスを施すことにより作製される。液状非水電解質（非水電解液）は、電極群11に含浸されている。このような電極群11は、袋形状の容器12内に収納されている。この容器12は、例えば、樹脂層を含むシートから形成されている。帯状の正極リード13は、一端が電極群11の正極に接続され、かつ他端が

容器12から延出されている。一方、帯状の負極リード14は、一端が電極群11の負極に接続され、かつ他端が容器12から延出されている。

【0078】なお、前述した図2においては、電極群における正極、負極及びセパレータの一体化を加熱プレスにより行ったが、接着性を有する高分子により正極、負極及びセパレータを一体化させることができる。

【0079】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0080】（実施例1）炭酸リチウム、水酸化マグネシウム、酸化コバルト、リン酸アンモニウムをそれぞれ、Li、Mg、Co、Pに換算してモル比1.0:0.55:0.45:1.0となるように秤量して十分に混合した。次いで、この混合物を大気中、350℃で20時間かけて焼成した後、室温まで冷却して取り出した。次に、取り出した粉末を微粉化した後、1000 kg/cm²以上の圧力を加えて錠剤状に成型した。ひきつづき、成型物を大気中、780℃で20時間かけて焼成した後、室温まで冷却し、微粉化し、組成がLiMg_{0.55}Co_{0.45}PO₄で表わされるリチウム含有複合金属酸化物を得た。

【0081】次いで、正極活物質として前記リチウム含有複合金属酸化物を80重量%と、電気伝導助剤であるアセチレンブラックを17重量%と、結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを3重量%の割合で混合することにより正極層を作製した。これをステンレス製ネットからなる正極集電体に圧着することにより正極を作製した。

【0082】また、ニッケル製ネットからなる負極集電体にリチウム金属からなる負極層を圧着することにより負極を得た。

【0083】一方、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとを2:1の割合で混合し、これにLiPF₆を1mol/Lの割合で溶解させて液状非水電解液を調製した。

【0084】正極ケース、正極、ポリプロピレン多孔質フィルムからなるセパレータ、負極、負極ケースをそれぞれこの順序で積層した後、液状非水電解質を注液し、ガasketとともにかしめて封口し、前述した図1に示す構造を有するボタン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0085】（実施例2～4）リチウム含有複合金属酸化物の組成を下記表1に示す組成に変更すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成のボタン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0086】（比較例1）炭酸リチウム、酸化コバルト、リン酸アンモニウムをそれぞれ、Li、Co、Pに換算してモル比1:1:1となるように秤量して十分に混合した。次いで、この混合物を大気中、350℃で20時間かけて焼成した後、室温まで冷却して取り出し

た。次に、取り出した粉末を微粉化した後、 1000 kg/cm^2 以上の圧力を加えて錠剤状に成型した。ひきつぶき、成型物を大気中、 780°C で20時間かけて焼成した後、室温まで冷却し、微粉化し、組成が LiCoPO_4 で表わされるリチウム含有複合金属酸化物を得た。

【0087】(比較例2)リチウム含有複合金属酸化物の組成を下記表1に示す組成に変更すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成のボタン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0088】(比較例3)炭酸リチウム、酸化ニッケル、リン酸アンモニウムをそれぞれ、 Li 、 Ni 、 P に換算してモル比1:1:1となるように秤量して十分に混合した。次いで、この混合物を大気中、 350°C で20時間かけて焼成した後、室温まで冷却して取り出した。次に、取り出した粉末を微粉化した後、 1000 kg/cm^2 以上の圧力を加えて錠剤状に成型した。ひきつぶき、成型物を大気中、 780°C で20時間かけて焼成した後、室温まで冷却し、微粉化し、組成が LiNiPO_4 で表わされるリチウム含有複合金属酸化物を得た。

$$\text{放電レート特性}(\%) = (C2/C1) \times 100 \quad (\text{A})$$

前記(A)式において、 $C1$ は、 0.1 mA/cm^2 放電時の放電容量(放電容量1)であり、 $C2$ は、 0.2 mA/cm^2 放電時の放電容量(放電容量2)である。

表1

	第1の正極活物質組成	0.1 mA/cm^2 放電時の 放電容量1 (mAh)	0.2 mA/cm^2 放電時の 放電容量2 (mAh)	放電レート 特性 (%)
実施例1	$\text{LiMg}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{PO}_4$	1.28	1.15	90
実施例2	$\text{LiMg}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}\text{PO}_4$	1.27	1.16	91
実施例3	$\text{LiMg}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$	0.90	0.85	94
実施例4	$\text{LiMg}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{PO}_4$	0.92	0.86	93
比較例1	LiCoPO_4	1.44	1.12	78
比較例2	$\text{LiMg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$	1.31	1.05	80
比較例3	LiNiPO_4	1.40	0.98	76
比較例4	$\text{LiMg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$	1.28	1.05	82

【0095】表1から明らかなように、前述した(1)式($\text{LiMg}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$)で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極を備えた実施例1～実施例4の二次電池は、正極の単位表面積当りの放電電流を高くした際の放電容量低下率を、比較例1～4に比較して小さくできることがわかる。

【0096】また、表1から、正極活物質を構成する元素の種類が同じ場合、 Mg のモル比 x を0.50、0.55、0.7と多くするに従って、放電レート特性が高

【0089】(比較例4)リチウム含有複合金属酸化物の組成を下記表1に示す組成に変更すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成のボタン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0090】得られた実施例1～4及び比較例1～4の二次電池について、正極の 1 cm^2 当たり 0.1 mA の一定電流で5.3Vまで充電した後、正極の 1 cm^2 当たり 0.1 mA の一定電流で3Vまで放電した際の放電容量を測定し、その結果を 0.1 mA/cm^2 放電時の放電容量(放電容量1)として下記表1に示す。

【0091】また、実施例1～4及び比較例1～4の二次電池について、正極の 1 cm^2 当たり 0.2 mA の一定電流で5.3Vまで充電した後、正極の 1 cm^2 当たり 0.2 mA/cm^2 の一定電流で3Vまで放電した際の放電容量を測定し、その結果を 0.2 mA 放電時の放電容量(放電容量2)として下記表1に示す。

【0092】さらに、実施例1～4及び比較例1～4の二次電池について、得られた放電容量1と放電容量2を用い、下記(A)式に従って放電レート特性を算出し、その結果を下記表1に示す。

$$\text{【0093】}$$

$$\text{【0094】}$$

【表1】

くなっていることがわかる。

【0097】(実施例5)炭酸リチウム、酸化コバルト、水酸化マグネシウム、リン酸アンモニウムをそれぞれ、 Li 、 Co 、 Mg 、 P に換算してモル比1.1:0.85:0.05:1.0となるように秤量して十分に混合した。次いで、この混合物を大気中、 350°C で20時間かけて焼成した後、室温まで冷却して取り出した。次に、取り出した粉末を微粉化した後、 1000 kg/cm^2 以上の圧力を加えて錠剤状に成型した。ひき

つづき、成型物を大気中、780℃で20時間かけて焼成した後、室温まで冷却し、微粉化し、組成が $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ で表わされるリチウム含有複合金属酸化物を得た。

【0098】このようなリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質として用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成のボタン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0099】(実施例6～22)リチウム含有複合金属酸化物の組成を下記表2に示す組成に変更すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成のボタ

ン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0100】得られた実施例5～22の非水電解質二次電池について、0.1mA/cm²放電時の放電容量(放電容量1)、0.2mA/cm²放電時の放電容量(放電容量2)並びに放電レート特性を前述した実施例1で説明したのと同様にして測定し、その結果を下記表2に示す。なお、表2には、前述した比較例1～4の結果を併記する。

【0101】

【表2】

表2

	第2の正極活物質組成	0.1mA/cm ² 放電時の 放電容量1 (mAh)	0.2mA/cm ² 放電時の 放電容量2 (mAh)	放電レート 特性 (%)
実施例5	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$	1.55	1.31	85
実施例6	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.85}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$	1.54	1.32	86
実施例7	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{Ti}_{0.05}\text{PO}_4$	1.53	1.29	84
実施例8	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.85}\text{Ti}_{0.05}\text{PO}_4$	1.54	1.25	81
実施例9	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$	1.60	1.28	80
実施例10	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.85}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$	1.59	1.29	81
実施例11	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{PO}_4$	1.50	1.19	79
実施例12	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{PO}_4$	1.49	1.19	80
実施例13	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$	1.55	1.29	83
実施例14	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$	1.53	1.22	80
実施例15	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4$	1.52	1.23	81
実施例16	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4$	1.49	1.21	81
実施例17	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{Cu}_{0.05}\text{PO}_4$	1.54	1.28	83
実施例18	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.05}\text{PO}_4$	1.51	1.22	81
実施例19	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{Zr}_{0.05}\text{PO}_4$	1.57	1.33	85
実施例20	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.85}\text{Zr}_{0.05}\text{PO}_4$	1.56	1.34	86
実施例21	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{Al}_{0.05}\text{PO}_4$	1.55	1.26	81
実施例22	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.05}\text{PO}_4$	1.55	1.24	80
比較例1	LiCoPO_4	1.44	1.12	78
比較例2	$\text{LiMg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$	1.31	1.05	80
比較例3	LiNiPO_4	1.40	0.98	76
比較例4	$\text{LiMg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$	1.28	1.05	82

【0102】表2から明らかなように、前述した(2)式($\text{Li}_{1+y}\text{M}_{1-y-z}\text{M}_z\text{PO}_4$)で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極を備えた実施例5～実施例22の二次電池は、放電容量を比較例1～4の二次電池に比較して高くできることがわかる。

【0103】これに対し、比較例1、3の二次電池は、放電容量と放電レート特性の双方が実施例5～22に比

べて低かった。一方、比較例2、4の二次電池は、放電レート特性については実施例5～22とほぼ同等であるものの、放電容量が実施例5～22に比べて低かった。

【0104】(実施例23)炭酸リチウム、酸化コバルト、水酸化マグネシウム、硝酸アルミニウム、リン酸アンモニウムをそれぞれ、Li、Co、Mg、Al、Pに換算してモル比1.0:0.9:0.05:0.1:0.95となるように秤量して十分に混合した。次の

で、この混合物を大気中、350℃で20時間かけて焼成した後、室温まで冷却して取り出した。次に、取り出した粉末を微粉化した後、1000kg/cm²以上の圧力を加えて錠剤状に成型した。ひきつぶき、成型物を大気中、780℃で20時間かけて焼成した後、室温まで冷却し、微粉化した。再び錠剤状に成型し、780℃で焼成することを2度以上繰り返して組成がLiCo_{0.9}Mg_{0.05}Al_{0.1}P_{0.95}O₄で表わされるリチウム含有複合金属酸化物を得た。

【0105】このようなリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質として用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成のボタン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0106】(実施例24～64)リチウム含有複合金属酸化物の組成を下記表3～表4に示す組成に変更すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成のボタン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0107】得られた実施例23～64の非水電解質二次電池について、0.1mA/cm²放電時の放電容量(放電容量1)、0.2mA/cm²放電時の放電容量(放電容量2)並びに放電レート特性を前述した実施例1で説明したのと同様にして測定し、その結果を下記表3～表4に示す。なお、表3～表4には、前述した比較例1～4の結果をそれぞれ併記する。

【0108】

【表3】

表3

	第3の正極活物質組成	0.1mA/cm ² 放電時の 放電容量1 (mAh)	0.2mA/cm ² 放電時の 放電容量2 (mAh)	放電 レート 特性 (%)
実施例 23	LiCo _{0.9} Mg _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.61	1.35	84
実施例 24	LiCo _{0.9} Mg _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.61	1.38	86
実施例 25	LiCo _{0.9} Mg _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.59	1.37	86
実施例 26	LiCo _{0.9} V _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.55	1.29	83
実施例 27	LiCo _{0.9} V _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.56	1.33	85
実施例 28	LiCo _{0.9} V _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.51	1.27	84
実施例 29	LiCo _{0.9} Cr _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.60	1.28	80
実施例 30	LiCo _{0.9} Cr _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.59	1.30	82
実施例 31	LiCo _{0.9} Cr _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.56	1.26	81
実施例 32	LiCo _{0.9} Mn _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.53	1.30	85
実施例 33	LiCo _{0.9} Mn _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.50	1.23	82
実施例 34	LiCo _{0.9} Mn _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.51	1.24	82
実施例 35	LiCo _{0.9} Fe _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.50	1.26	84
実施例 36	LiCo _{0.9} Fe _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.51	1.25	83
実施例 37	LiCo _{0.9} Fe _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.49	1.27	85
実施例 38	LiCo _{0.9} Cu _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.53	1.22	80
実施例 39	LiCo _{0.9} Cu _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.53	1.24	81
実施例 40	LiCo _{0.9} Cu _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.49	1.21	81
実施例 41	LiCo _{0.9} Zr _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.64	1.38	84
実施例 42	LiCo _{0.9} Zr _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.65	1.39	84
実施例 43	LiCo _{0.9} Zr _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.63	1.39	85
比較例 1	LiCoPO ₄	1.44	1.12	78
比較例 2	LiMg _{0.5} Co _{0.5} PO ₄	1.31	1.05	80

【0109】

【表4】

表4

	第3の正極活物質組成	0.1mA/cm ² 放電時の 放電容量1 (mAh)	0.2mA/cm ² 放電時の 放電容量2 (mAh)	放電 レート 特性 (%)
実施例 44	LiNi _{0.9} Mg _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.60	1.33	83
実施例 45	LiNi _{0.9} Mg _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.59	1.35	85
実施例 46	LiNi _{0.9} Mg _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.61	1.35	84
実施例 47	LiNi _{0.9} V _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.54	1.26	82
実施例 48	LiNi _{0.9} V _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.54	1.28	83
実施例 49	LiNi _{0.9} V _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.52	1.26	82
実施例 50	LiNi _{0.9} Cr _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.60	1.30	81
実施例 51	LiNi _{0.9} Cr _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.61	1.29	80
実施例 52	LiNi _{0.9} Cr _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.55	1.27	82
実施例 53	LiNi _{0.9} Mn _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.51	1.27	84
実施例 54	LiNi _{0.9} Mn _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.49	1.19	80
実施例 55	LiNi _{0.9} Mn _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.51	1.22	81
実施例 56	LiNi _{0.9} Fe _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.48	1.26	85
実施例 57	LiNi _{0.9} Fe _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.50	1.25	83
実施例 58	LiNi _{0.9} Fe _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.59	1.34	84
実施例 59	LiNi _{0.9} Cu _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.52	1.22	80
実施例 60	LiNi _{0.9} Cu _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.51	1.19	79
実施例 61	LiNi _{0.9} Cu _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.49	1.21	81
実施例 62	LiNi _{0.9} Zr _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.63	1.35	83
実施例 63	LiNi _{0.9} Zr _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.63	1.39	85
実施例 64	LiNi _{0.9} Zr _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.60	1.34	84
比較例 3	LiNiPO ₄	1.40	0.98	76
比較例 4	LiMg _{0.5} Ni _{0.5} PO ₄	1.28	1.05	82

【0110】表3から明らかなように、前述した(3)式(LiCo_{0.9}M_{2.0}M_{3.0}P_{0.95}O₄)で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極を備えた実施例23～43の二次電池は、放電容量を比較例1, 2の二次電池に比較して高くできることがわかる。

【0111】これに対し、比較例1の二次電池は、放電容量と放電レート特性の双方が実施例23～43に比べて低かった。一方、比較例2の二次電池は、放電レート特性については実施例23～43とほぼ同等であるものの、放電容量が実施例23～43に比べて低かった。

【0112】表4から明らかなように、前述した(3)式(LiNi_{0.9}M_{2.0}M_{3.0}P_{0.95}O₄)で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極を備えた実施例44～64の二次電池は、放電容量を比較例3, 4の二次電池に比較して高くできることがわかる。

【0113】これに対し、比較例3の二次電池は、放電容量と放電レート特性の双方が実施例44～64に比

て低かった。一方、比較例4の二次電池は、放電レート特性については実施例44～64とほぼ同等であるものの、放電容量が実施例44～64に比べて低かった。

【0114】<Liのモル比と放電レート特性の関係>(実施例65～68)リチウム含有複合金属酸化物の組成を下記表5に示す組成に変更すること以外は、前述した実施例5で説明したのと同様な構成のボタン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0115】得られた実施例65～68の非水電解質二次電池について、0.1mA/cm²放電時の放電容量(放電容量1)、0.2mA/cm²放電時の放電容量(放電容量2)並びに放電レート特性を前述した実施例1で説明したのと同様にして測定し、その結果を下記表5に示す。なお、表5には、前述した実施例5の結果を併記する。

【0116】

【表5】

表5

	第2の正極活物質組成	0.1mA/cm ² 放電時の 放電容量1 (mAh)	0.2mA/cm ² 放電時の 放電容量2 (mAh)	放電レート 特性 (%)
実施例5	Li _{1.1} Co _{0.85} Mg _{0.05} PO ₄	1.55	1.31	85
実施例65	Li _{1.01} Co _{0.94} Mg _{0.05} PO ₄	1.48	1.13	80
実施例66	Li _{1.02} Co _{0.93} Mg _{0.05} PO ₄	1.56	1.29	83
実施例67	Li _{1.2} Co _{0.75} Mg _{0.05} PO ₄	1.50	1.25	83
実施例68	Li _{1.25} Co _{0.7} Mg _{0.05} PO ₄	1.40	1.13	81

【0117】表5から明らかなように、前述した(2)式(Li_{1+y}M_{1-y-z}M_{1z}PO₄)で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極を備えた実施例5、65～68の二次電池においては、モル比yが0.02～0.2の範囲内にある実施例5、66、67の二次電池の方が、実施例65、68に比べて、放電レート特性が高いことがわかる。特に、モル比yが0.04～0.1の範囲内にある実施例5の二次電池は、放電レート特性が最も優れている。

【0118】<元素M2と元素M3のモル比と放電レート特性との関係>

(実施例69～75)リチウム含有複合金属酸化物の組成

表6

	第3の正極活物質組成	0.1mA/cm ² 放電時の 放電容量1 (mAh)	0.2mA/cm ² 放電時の 放電容量2 (mAh)	放電レート特性 (%)
実施例23	LiCo _{0.9} Mg _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.61	1.35	84
実施例69	LiCo _{0.94} Mg _{0.01} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.58	1.28	81
実施例70	LiCo _{0.93} Mg _{0.02} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.56	1.29	83
実施例71	LiCo _{0.65} Mg _{0.3} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.35	1.13	84
実施例72	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} Al _{0.01} P _{0.99} O ₄	1.58	1.30	82
実施例73	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} Al _{0.02} P _{0.98} O ₄	1.58	1.34	85
実施例74	LiCo _{0.92} Mg _{0.05} Al _{0.06} P _{0.97} O ₄	1.61	1.42	88
実施例75	LiCo _{0.89} Mg _{0.05} Al _{0.12} P _{0.94} O ₄	1.60	1.31	82

【0121】表6から明らかなように、前述した(3)式(LiM_wM_{2-w}M_{3-s}P_tO₄)で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極を備えた実施例23、69～75の二次電池においては、元素M2のモル比wが0.02～0.3の範囲内にある実施例23、70～71の二次電池の方が放電レート特性が実施例69に比べて高いことがわかる。特に、元素M2のモル比wが0.04～0.2の範囲内にある実施例23の二次電池は、放電レート特性に優れるだけでなく、放電容量が実施例69～71に比べて高くなっている。

成を下記表6に示す組成に変更すること以外は、前述した実施例23で説明したのと同様な構成のボタン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0119】得られた実施例69～75の非水電解質二次電池について、0.1mA/cm²放電時の放電容量(放電容量1)、0.2mA/cm²放電時の放電容量(放電容量2)並びに放電レート特性を前述した実施例1で説明したのと同様にして測定し、その結果を下記表6に示す。なお、表6には、前述した実施例23の結果を併記する。

【0120】

【表6】

【0122】また、元素M3のモル比sが0.02～0.1の範囲内にある実施例23、73、74の二次電池は、放電レート特性が実施例72、75に比べて高くなっている。特に、元素M3のモル比sが0.02～0.08の範囲内にある実施例73、74の二次電池は、放電レート特性に最も優れている。

【0123】(第2の正極活物質と第3の正極活物質の比較実験)第2の正極活物質のうちの実施例5、7、21と、第3の正極活物質のうちの実施例23～25と、比較例1、2について、0.1mA/cm²の一定電流

で5.3Vまで充電した後、0.1mA/cm²の一定電流で3Vまで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が初期容量の80%以下に低下した際のサイクル

数を測定し、その結果を下記表7に示す。

【0124】

【表7】

表7

	正極活物質組成	0.1mA/cm ² 放電時の 放電容量1 (mAh)	0.2mA/cm ² 放電時の 放電容量2 (mAh)	放電レート特性 (%)	充放電 サイクル寿命
実施例5	Li _{1.1} Co _{0.85} Mg _{0.05} PO ₄	1.55	1.31	85	12
実施例7	Li _{1.1} Co _{0.85} Ti _{0.05} PO ₄	1.53	1.29	84	10
実施例21	Li _{1.1} Co _{0.85} Al _{0.05} PO ₄	1.55	1.26	81	13
実施例23	LiCo _{0.9} Mg _{0.05} Al _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.61	1.35	84	20
実施例24	LiCo _{0.9} Mg _{0.05} Si _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.61	1.38	85	18
実施例25	LiCo _{0.9} Mg _{0.05} Ti _{0.1} P _{0.95} O ₄	1.59	1.37	86	18
比較例1	LiCoPO ₄	1.44	1.12	78	3
比較例2	LiMg _{0.5} Co _{0.5} PO ₄	1.31	1.05	80	6

【0125】表7から明らかなように、前述した(3)式(LiM_yM_{2-y}M_{3-z}P_tO₄)で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極を備えた実施例23～25の二次電池は、前述した(2)式(Li_{1+y}M_{1-y-z}M_{1-z}P_tO₄)で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を含有する正極を備えた実施例5, 7, 21の二次電池に比較して、充放電サイクル寿命に優れることがわかる。

【0126】＜薄型非水電解質二次電池＞

(実施例76)

＜正極の作製＞前述した実施例1で説明したのと同様な組成のリチウム含有複合酸化物粉末91重量%をアセチレンブラック2.5重量%、グラファイト3重量%、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)4重量%と、N-メチルピロリドン(NMP)溶液を加えて混合し、厚さ15μmのアルミニウム箔の集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度3.0g/cm³の帯状の正極を作製した。

【0127】＜負極の作製＞3000℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維(平均粒径25μm、平均繊維長30μm)の粉末94重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)6重量%と、N-メチルピロリドン(NMP)溶液を加えて混合し、厚さ12μmの銅箔に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度1.4g/cm³の帯状の負極を作製した。

【0128】＜電極群の作製＞前記正極、厚さ16μmで、多孔度50%で、空気透過率200秒/100cm³のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、前記セパレータの順序に積層した後、渦巻き状に捲回した。これを90℃で加熱プレスすることにより、幅30mmで、厚さ3.0mmの偏平状電極群

を作製した。得られた電極群を、厚さが40μmのアルミニウム箔と、前記アルミニウム箔の両面に形成されたポリプロピレン層とから構成された厚さが0.1mmのラミネートフィルムパックに収納し、80℃で24時間真空乾燥を施した。

【0129】＜非水電解液(液状非水電解質)の調製＞エチレンカーボネート(EC)、γ-ブチロラクトン(BL)及びビニレンカーボネート(VC)の混合溶媒(体積比率24:75:1)に電解質としての四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を1.5mol/L溶解することにより非水電解液を調製した。

【0130】前記電極群が収納されたラミネートフィルムパック内に前記非水電解液を注入した後、前記ラミネートフィルムパックをヒートシールにより完全密閉し、前述した図2に示す構造を有し、幅35mm、厚さ3.2mm、高さ65mmの薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0131】(実施例77) 前述した実施例5で説明したのと同様な組成のリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質として用いること以外は、前述した実施例76で説明したのと同様にして薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0132】(実施例78) 前述した実施例23で説明したのと同様な組成のリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質として用いること以外は、前述した実施例76で説明したのと同様にして薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0133】(比較例7) 前述した比較例2で説明したのと同様な組成のリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質として用いること以外は、前述した実施例76で説明したのと同様にして薄型リチウムイオン二次電池を製

造した。

【0134】＜大電流放電特性（放電レート特性）＞実施例76～78及び比較例7の二次電池について、正極の 1 cm^2 当たり 0.1 mA の一定電流で 5.3 V まで充電した後、正極の 1 cm^2 当たり 0.1 mA の一定電流で 3 V まで放電した際の放電容量を測定し、 $0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 放電時の放電容量（放電容量1）を得た。

【0135】また、実施例76～78及び比較例7の二次電池について、正極の 1 cm^2 当たり 0.2 mA の一定電流で 5.3 V まで充電した後、正極の 1 cm^2 当

り 0.2 mA の一定電流で 3 V まで放電した際の放電容量を測定し、 $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ 放電時の放電容量（放電容量2）を得た。

【0136】さらに、得られた放電容量1と放電容量2を用い、前述した（A）式に従って放電レート特性を算出し、その結果を実施例76の放電レート特性を100として下記表8に示す。

【0137】

【表8】

表8

	正極活物質組成	放電レート特性 (%)
実施例76	$\text{LiMg}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{PO}_4$ (実施例1)	100
実施例77	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.85}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ (実施例5)	95
実施例78	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{PO}_{0.95}\text{O}_4$ (実施例23)	95
比較例7	$\text{LiMg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ (比較例2)	85

【0138】表8から明らかなように、前述した組成式（1）～（3）で表わされる組成を有するリチウム含有複合金属酸化物を活物質として含む実施例76～78の薄型二次電池は、比較例7の二次電池に比較して、放電レート特性に優れていることがわかる。

【0139】実施例1～75の正極活物質粒子について、以下に説明する方法で平均粒径を測定したところ、測定された平均粒径は、 $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあった。

【0140】（平均粒径の測定方法）合成した正極活物質粉から、無作為にその一部を採取し、それを走査型電子顕微鏡で観察する。そして、無作為に選んだ $300\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上の面積部分の中に存在する単一粒子の長さLを測る。粒子が球形の場合に、Lはその直径である。粒子が球形でない場合は、粒子の端から端までの長さで最も長い部分を測りそれをLとする。そして、Lが $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある粒子の数mと、測定範囲内の単一粒子の総数Mを比較して、mがMの50%以上の場合に「平均粒径が $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内である」と定義する。同様に、Lが $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある粒子の数mと、測定範囲内の単一粒子の総数Mを比較して、mが

Mの50%以上の場合に「平均粒径が $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内である」と定義する。また、Lが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の範囲にある粒子の数mと、測定範囲内の単一粒子の総数Mを比較して、mがMの50%以上の場合に「平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満」と定義する。また同様に、Lが $2\text{ }\mu\text{m}$ を超える範囲にある粒子の数mと、測定範囲内の単一粒子の総数Mを比較して、mがMの50%以上の場合に「平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ を超える」と定義する。

【0141】（実施例79～80）前述した方法で測定された平均粒径が下記表9に示す値であること以外は、前述した実施例23で説明したのと同様な構成のボタン型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0142】得られた実施例79～80の非水電解質二次電池について、 $0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 放電時の放電容量（放電容量1）、 $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ 放電時の放電容量（放電容量2）並びに放電レート特性を前述した実施例1で説明したのと同様にして測定し、その結果を下記表9に示す。なお、表9には、前述した実施例23と比較例1の結果を併記する。

【0143】

【表9】

表9

	正極活物質組成	平均粒径 の範囲 (μm)	0.1mA/cm ² 放電時の 放電容量1 (mAh)	0.2mA/cm ² 放電時の 放電容量2 (mAh)	放電レ-ト 特性 (%)
実施例 23	$\text{LiCo}_0.9\text{Mg}_0.05\text{Al}_0.1\text{P}_0.95\text{O}_4$	0.1 ~ 2	1.61	1.35	84
実施例 79	$\text{LiCo}_0.9\text{Mg}_0.05\text{Al}_0.1\text{P}_0.95\text{O}_4$	0.1 ~ 1	1.65	1.45	88
実施例 80	$\text{LiCo}_0.9\text{Mg}_0.05\text{Al}_0.1\text{P}_0.95\text{O}_4$	2を超える	1.55	1.27	82
比較例1	LiCoPO_4	0.1 ~ 2	1.44	1.12	78

【0144】表9から明らかなように、平均粒径が0.1~2 μm の範囲内にある($\text{LiCo}_0.9\text{Mg}_0.05\text{Al}_0.1\text{P}_0.95\text{O}_4$)で表わされる組成を有する正極活物質を備えた実施例23、79~80の二次電池は、平均粒径が0.1~2 μm の範囲内にある LiCoPO_4 を正極活物質として用いる比較例1の二次電池に比較して、放電容量と放電レート特性に優れることがわかる。特に、平均粒径が0.1~1 μm の範囲内にあると、大きな放電容量と優れた放電レート特性を得られることが理解できる。

【0145】なお、前述した実施例においては、ボタン型非水電解質二次電池と薄型非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、本発明に係わる非水電解質二次電池の形態はボタン型や薄型に限定されるものではなく、ボタン型や薄型の他に角型、円筒型などにすることができる。

【0146】上述した実施例によれば、5V級正極活物質である LiMPO_4 (Mは、NiおよびCoよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素である)系酸化物を備える非水電解質二次電池の放電容量と放電レート特性が改善されるため、リチウムイオン二次電池のような現在実用化されている非水電解質二次電池のエネルギー密度を更に向上させることができる。

【0147】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、放電容量と放電レート特性の双方に優れる正極活物質と、この正極活物質を備えた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

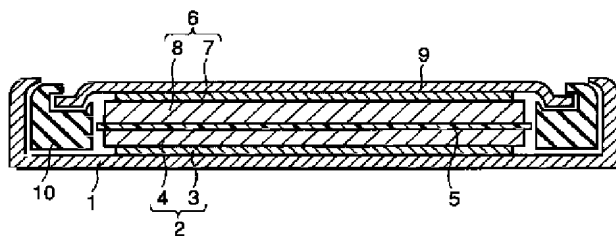
【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の一例であるボタン型非水電解質二次電池を示す断面図。

【図2】本発明に係る非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す断面図。

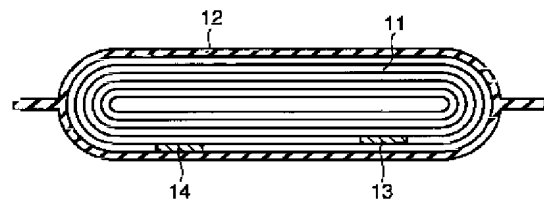
【符号の説明】

- 1…正極ケース、
- 2…正極、
- 3…正極集電体、
- 4…正極層、
- 5…セパレータ、
- 6…負極、
- 7…負極集電体、
- 8…負極層、
- 9…負極ケース、
- 10…絶縁ガasket。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 金井 秀之
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

F ターム (参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL01 AL02
AL04 AL06 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 BJ03 BJ12
DJ16 HJ02 HJ05
5H050 AA02 AA08 BA17 CA07 CB05
CB07 CB12 FA17 HA02 HA05